

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Pat ntschrift
⑩ DE 35 06 534 C 2

⑦① Aktenzeichen: P 35 06 534.6-44
⑦② Anmeldetag: 25. 2. 85
⑦③ Offenlegungstag: 10. 7. 86
⑦④ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 6. 6. 91

⑤① Int. Cl. 5:
C 08 F 220/02
C 08 F 2/50
C 08 F 2/10
C 08 J 3/12

DE 35 06 534 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Unionspriorität: ⑦③ ⑦③ ⑦③

27.12.84 JP 281714/84 27.12.84 JP 281715/84

⑦④ Patentinhaber:

Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd., Kyoto, JP

⑦⑤ Vertreter:

Türk, D., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Gille, C., Dipl.-Ing.,
Pat.-Anwälte, 4000 Düsseldorf

⑦⑥ Erfinder:

Yada, Akira, Kusatsu, Shiga, JP; Matsumoto,
Shusaku, Kyoto, JP; Kawamori, Yoshihiro, Joyo,
Kyoto, JP; Saito, Takao, Nagaokakyo, Kyoto, JP;
Nishiyama, Tadashi; Adachi, Yoshitugu, Kyoto, JP

⑦⑦ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 20 09 748 A
JP 2 094-71 A

⑦⑧ Verfahren zur Herstellung von teilchenförmigen Polymeren mit ausgezeichneter Wasserlöslichkeit und
hohem Molekulargewicht

DE 35 06 534 C 2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines teilchenförmigen Polymeren mit einer ausgezeichneten Wasserlöslichkeit und einem hohen Molekulargewicht sowie einer einheitlichen Teilchengröße durch Photopolymerisation.

Wasserlösliche Acrylpolymeren, insbesondere Acrylamidpolymeren, werden in großem Umfange als Schlichtungs- bzw. Klebmittel, Mittel zur Erhöhung der Viskosität, Ausflockungsmittel bei der Abwasserbehandlung, Fällmittel für Erze und dgl. verwendet. Insbesondere die Verwendung als Ausflockungsmittel für verschiedene industrielle Abwässer nimmt in den letzten Jahren mehr und mehr zu als Gegenmaßnahme zur steigenden Umweltverschmutzung.

Es ist allgemein bekannt, daß die Eigenschaften von wasserlöslichen Polymeren, die für die Verwendung als Ausflockungsmittel erforderlich sind, proportional zu ihrem Molekulargewicht sind, und daher steigt in zunehmendem Maße die Nachfrage nach wasserlöslichen Polymeren mit einem höheren Molekulargewicht.

Wasserlösliche Acrylpolymeren wurden bisher hergestellt durch Polymerisation in Masse, Suspensionspolymerisation, Emulsionspolymerisation oder Lösungspolymerisation. Im allgemeinen wurden als Ausflockungsmittel verwendbare Polymeren mit hohem Molekulargewicht hergestellt durch Polymerisieren einer wäßrigen Lösung eines Monomeren.

Das gebräuchlichste Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Polymeren mit einem hohen Molekulargewicht in einem wäßrigen System ist eine Polymerisation, in der ein unter der Einwirkung von Wärmeenergie Radikale bildender Polymerisationsinitiator oder ein Peroxid-Reduktionsmittel-Redoxinitiator verwendet wird, wobei die Polymerisation unter milden Bedingungen, beispielsweise bei einer verhältnismäßig niedrigen Konzentration eines Monomeren und bei möglichst niedrigen Temperaturen, durchgeführt wird.

Andere Polymerisationsverfahren, in denen keine Wärmeenergie verwendet wird, sind z. B. ein Verfahren, bei dem Lichtenergie, wie z. B. ultraviolette Strahlen oder sichtbare Strahlen, verwendet werden, ein Verfahren, in dem Strahlungsenergie verwendet wird, ein Verfahren, bei dem die Polymerisation unter hohem Druck durchgeführt wird. So ist beispielsweise in JP-A-2094/1971 ein Verfahren zur Herstellung eines wasserlöslichen Polymeren beschrieben, bei dem eine wäßrige Lösung eines ethylenisch ungesättigten Monomeren einer Strahlungspolymerisation unterworfen wird. Aus DE-A-20 09 748 ist ein Verfahren bekannt, bei dem eine auf einem sich bewegenden Träger angebrachte Schicht aus einer wäßrigen Monomerlösung durch Bestrahlen polymerisiert wird unter Bildung eines folienartigen wäßrigen Polymergels.

Die durch Licht oder Strahlung initiierte Polymerisation neigt jedoch zur Bildung eines Polymeren, das reich an einer dreidimensionalen Netzwerkstruktur ist, nämlich eines in Wasser unlöslichen Polymeren, weil die Energie derselben sehr groß ist und die Polymerisation mit hoher Geschwindigkeit abläuft, wodurch das Auftreten einer Pfropfpolymerisation beschleunigt wird. Auch ist, selbst wenn ein Polymeres mit nur wenig Netzwerkstruktur erhalten wird, das Molekulargewicht sehr niedrig und das Polymeres ist für Verwendungszwecke, die ein hohes Molekulargewicht erfordern, beispielsweise als Ausflockungsmittel, überhaupt nicht geeignet. Die derzeitige Situation ist die, daß das durch Licht oder Strahlung initiierte Polymerisationsverfahren aus den oben angegebenen Gründen in industriellem Maßstab zur Herstellung von wasserlöslichen Polymeren mit einem hohen Molekulargewicht kaum angewendet wird.

Andererseits bietet die durch Licht oder Strahlung initiierte Polymerisation den Vorteil, daß die Polymerisation mit sehr hoher Geschwindigkeit fortschreitet. So kann beispielsweise im Falle der Polymerisation einer wäßrigen Lösung eines Monomeren, der ein Polymerisationsinhibitor zugesetzt ist, wie dies gewöhnlich der Fall ist, jedoch in einer größeren Menge, die Polymerisation durch Wärmeenergie nicht leicht initiiert werden, sie kann jedoch innerhalb eines sehr kurzen Zeitraumes durch Bestrahlung mit Licht initiiert werden. Insbesondere unter dem Gesichtspunkt der leichten Verfügbarkeit einer Lichtenergiequelle bei geringen Kosten ist in den letzten Jahren die Verwendung von Lichtenergie für die industrielle Produktion von wasserlöslichen Polymeren mit einem hohen Molekulargewicht erwünscht.

Auch bietet die durch Licht initiierte Polymerisation einige Vorteile gegenüber den konventionellen Polymerisationsverfahren, in denen Wärmeenergie verwendet wird. Da die Polymerisationsgeschwindigkeit bzw. -rate sehr hoch ist, wird die Polymerisationszeit beispielsweise deutlich abgekürzt und dadurch wird die Produktivität verbessert. Im Hinblick auf die Toxizität der Monomeren, auf die sich in letzter Zeit die Aufmerksamkeit richtet, führt eine hohe Umwandlung der Monomeren zu einer Verringerung der Umweltverschmutzung. Auch vom Standpunkt der Installationen aus betrachtet ist sie vorteilhaft, da diese kompakt gestaltet werden können, da die kontinuierliche Polymerisation in kurzer Zeit möglich ist. Daher würde die Entwicklung eines Verfahrens, das in bezug auf die durch Licht initiierte Polymerisation verbessert ist, zur Kontrolle oder Verhinderung der Bildung einer dreidimensionalen Netzwerkstruktur, und das darüber hinaus Polymeren mit einem hohen Molekulargewicht liefern kann, zum industriellen Fortschritt stark beitragen.

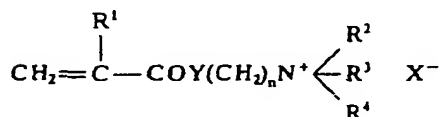
Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung von teilchenförmigen wasserlöslichen Polymeren, die ein sehr hohes Molekulargewicht und darüber hinaus eine ausgezeichnete Löslichkeit in Wasser aufweisen, mit einer guten Produktivität unter Anwendung einer Photopolymerisationstechnik in industriellem Maßstab zu schaffen.

Es hat sich gezeigt, daß der Mechanismus der Photopolymerisation völlig verschieden ist vom Mechanismus der radikalischen Polymerisation und daß Faktoren, die für die radikalische Polymerisation geeignet sind, nicht immer Faktoren darstellen, die auch für die Photopolymerisation geeignet sind, und zahlreiche Untersuchungen auf dem Gebiet der Photopolymerisationstechnik, und der Pulverisationstechnik haben zu der vorliegenden Erfindung geführt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines teilchenförmigen wasserlöslichen Polymeren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es die folgenden Stufen umfaßt:

a₁) Zugabe mindestens eines oberflächenaktiven Mittels, ausgewählt aus der Gruppe der nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittel und der anionischen oberflächenaktiven Mittel, in einer Menge von 0,001 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Vinylmonomere, zu einer 20 bis 45 gew.-%igen wäßrigen Lösung eines Vinylmonomeren, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus Acrylamid, Methacrylamid, ihren Derivaten und einer Kombination aus diesen Vinylmonomeren und anderen wasserlöslichen Vinylmonomeren, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid-2-methylpropansulfonsäure und Vinylsulfonsäure, oder

a₂) Zugabe mindestens eines nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittels in einer Menge von 0,001 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Vinylmonomere, zu einer 50 bis 80 gew.-%igen wäßrigen Lösung eines kationischen Vinylmonomeren der Formel



worin bedeuten:

R¹ ein Wasserstoffatom oder die Methylgruppe,

R² und R³ eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Hydroxyalkylgruppe oder eine Aralkylgruppe,

R⁴ ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Hydroxyalkylgruppe oder eine Aralkylgruppe,

Y —O— oder —NH—,

n eine ganze Zahl von 1 bis 4 und

X⁻ ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus einem Halogenion, einem Alkylsulfation, einem Phosphorsäureion oder einem Essigsäureion

oder einer Kombination aus solchen kationischen Vinylmonomeren und anderen wasserlöslichen Vinylmonomeren, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus Acrylamid, Acrylnitril, Hydroxyethylacrylat und Hydroxyethylmethacrylat, die bei einem pH-Wert von 4 bis 7 gehalten wird;

b) Einstellung des Gehaltes an gelöstem Sauerstoff in der wäßrigen Vinylmonomerlösung auf höchstens 1 mg/l;

c) Mischen der wäßrigen Vinylmonomerlösung mit höchstens 0,03 Gew.-% eines üblichen Photopolymerisationsinitiators, bezogen auf das Vinylmonomere;

d) kontinuierliche Zuführung der wäßrigen Vinylmonomerlösung in Form einer Schicht mit einer Dicke von 3 bis 10 mm auf einen sich bewegenden Träger, dessen Oberfläche mit einem Tetrafluorethylen-Ethylen-Copolymerfilm bedeckt ist, in einer höchstens 1 Vol.-% Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre;

e) 25- bis 90minütiges Bestrahlen der Schicht aus der wäßrigen Vinylmonomerlösung mit UV-Strahlen mit einer Wellenlänge von 300 bis 450 nm in einer Intensität von höchstens 50 W/m²;

f) kontinuierliches Herunternehmen des gebildeten Polymeren in Form einer Folie mit einer Dicke von 3 bis 10 mm von dem sich bewegenden Träger;

g) Zerkleinern der Polymerfolie zu kubischen Stücken mit einer Seitenlänge von 3 bis 10 mm unter Verwendung einer Schneideinrichtung vom Walzen-Typ;

h) Pulverisieren der kubischen Stücke zu Teilchen mit einem Durchmesser von 0,3 bis 3 mm unter Verwendung einer Schneideinrichtung vom vertikalen Typ; wobei die Polymerkonzentration der Polymerfolie sowohl während der Zerkleinerungsstufe (g) als auch während der Pulverisierungsstufe (h) bei der Variante (a₁) bei 20 bis 60 Gew.-% und bei der Variante (a₂) bei 50 bis 85 Gew.-% gehalten wird; und

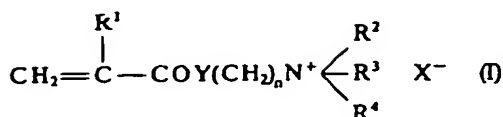
i) Trocknen der Teilchen mit heißer Luft.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders gut geeignet für die Herstellung von wasserlöslichen Acrylamidpolymeren, für die Herstellung von Homopolymeren von Acrylsäure, Methacrylsäure und ihren Salzen, wie z. B. Alkalimetallsalzen, und für die Herstellung von wasserlöslichen kationischen Acrylpolymeren.

Zu den Acrylamidpolymeren gehören ein Homopolymeres von Acrylamid, Methacrylamid oder ihren Derivaten, wie z. B. einem Dialkylacrylamid und Acrylamid-2-methylpropansulfonsäure, oder ein Copolymeres dieser Monomeren und ein Copolymeres von Acrylamid, Methacrylamid oder ihren Derivaten mit anderen wasserlöslichen Vinylmonomeren. Beispiele für die obengenannten anderen erfindungsgemäß verwendbaren wasserlöslichen Vinylmonomeren sind Acrylsäure oder Methacrylsäure, Acrylamid-2-methylpropansulfonsäure und Vinylsulfonsäure.

Zur Herstellung von Acrylamidpolymeren kann ein hydrophobes Monomeres verwendet werden, so lange das gebildete Polymere in Wasser löslich ist. Beispiele für hydrophobe Monomere sind ein Acryl- oder Methacrylsäureester, wie z. B. ein Alkylacrylat oder -methacrylat, ein Hydroxyalkylacrylat oder methacrylat oder ein Aminoalkylacrylat oder -methacrylat, Acrylnitril, Styrol, Chlorstyrol und Vinylacetat.

Zu geeigneten kationischen Polymeren gehören ein Homopolymeres eines kationischen Vinylmonomeren mit der nachstehend angegebenen Formel (I) und ein Copolymeres des kationischen Monomeren (I) mit anderen wasserlöslichen Vinylmonomeren:



worin bedeuten:

R¹ ein Wasserstoffatom oder die Methylgruppe,

R² und R³ eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Hydroxyalkylgruppe oder eine Aralkylgruppe,
R⁴ ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Hydroxyalkylgruppe oder eine Aralkylgruppe,

Y —O— oder —NH—,

n eine ganze Zahl von 1 bis 4 und

X⁻ ein Anion, wie z. B. ein Halogen-, Alkylsulfat-, Phosphorsäure- oder Essigsäureion.

Beispiele für das kationische Monomere (I) sind β-Acryloyloxyethyltrimethylammoniumsalze (z. B. das Chlorid oder Sulfat), β-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumsalze, β-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumsalze mit Säuren, wie z. B. Chlorwasserstoffsäure, Essigsäure und Schwefelsäure, wasserlösliche Salze von N,N-Dimethylamino-n-propylacrylamid, N,N-Dimethylaminoethylacrylamid, N,N-Dimethylamino-n-propylmethacrylamid oder N,N-Dimethylaminoethylmethacrylamid. Bei der Herstellung der kationischen Polymeren können Acrylamid, Methacrylamid und ihre Derivate als andere wasserlösliche Vinylmonomere sowie als solche verwendet werden, die zur Herstellung der Acrylamidpolymeren eingesetzt werden. Auch die obengenannten hydrophoben Monomeren können verwendet werden, so lange das gebildete Polymere in Wasser löslich ist.

Eine wäßrige Lösung eines Monomeren, dessen Konzentration 20 bis 45 Gew.-% beträgt, wird der Photopolymerisation unterworfen, zur Herstellung von Acrylamidpolymeren und 50 bis 80 Gew.-% zur Herstellung von kationischen Polymeren. Eine Vernetzungsreaktion, die zur Bildung einer dreidimensionalen Netzwerkstruktur führt, tritt leicht auf mit zunehmender Monomerkonzentration. Auch weisen in Wasser vollständig lösliche Polymere im allgemeinen einen niedrigen Polymerisationsgrad auf. Mit einer Reihe von spezifischen Stufen können erfindungsgemäß Polymere hergestellt werden, die ein sehr hohes Molekulargewicht aufweisen und darüber hinaus einen solchen Grad an Wasserlöslichkeit behalten, daß sie als Ausflockungsmittel verwendbar sind. Die Monomerkonzentration beträgt insbesondere 30 bis 40 Gew.-% für die Herstellung von Acrylamidpolymeren und 60 bis 70 Gew.-% für die Herstellung von kationischen Polymeren vom Standpunkt aus betrachtet, daß die Qualität der gebildeten Polymeren in einer Pulverform durch Pulverisieren von Polymergelen hoch gehalten werden kann. Im Falle der Herstellung von kationischen Polymeren wird die wäßrige Monomerlösung bei pH 4 bis 7 gehalten.

Die Abnahme der Wasserlöslichkeit der gebildeten Polymeren aufgrund einer Vernetzung, nämlich die Bildung von in Wasser unlöslichen Polymeren, kann verhindert werden durch Zugabe eines oberflächenaktiven Mittels zu einer wäßrigen Lösung der Monomeren, wodurch Polymere mit einem hohen Molekulargewicht und einer guten Wasserlöslichkeit erhalten werden können. Außerdem erleichtert die Verwendung eines oberflächenaktiven Mittels die Herausnahme der Polymeren aus einer Polymerisationsvorrichtung und sie ist auch wirksam in bezug auf die Herabsetzung der Klebrigkeit, die dem Polymeren eigen ist, wodurch eine Haftung der Polymereteilchen aneinander verhindert werden kann. Zur Herstellung von Acrylamidpolymeren sind nicht-ionische oberflächenaktive Mittel und anionische oberflächenaktive Mittel verwendbar und zur Herstellung von kationischen Polymeren sind nicht-ionische oberflächenaktive Mittel verwendbar.

Beispiele für nicht-ionische oberflächenaktive Mittel sind ein Polyoxyethylenalkylphenyläther, ein polyoxyethylendistyrylierter Phenyläther, ein Polyoxyethylenalkyläther, ein Polyethylenglykolfettsäureester und ein Polyoxyethylensorbitanfettsäureester. Beispiele für anionische oberflächenaktive Mittel sind ein Fettalkoholsulfat oder sein Salz, wie z. B. Laurylsulfat oder Stearylsulfat, eine Alkylarylsulfonsäure oder ihr Salz, wie z. B. Dodecylbenzolsulfonat, ein Alkyl-naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat oder sein Salz, ein Dialkylsulfosuccinat oder sein Salz, ein Polyoxyalkylenalkyläthersulfat oder sein Salz. Diese oberflächenaktiven Mittel können allein oder in Form einer Mischung derselben verwendet werden. Das oberflächenaktive Mittel wird in einer Menge von 0,001 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das oder die verwendeten Monomeren, eingesetzt. Wenn die Menge des oberflächenaktiven Mittels weniger als 0,001 Gew.-% beträgt, werden die obengenannten Effekte nicht erzielt, und wenn die Menge mehr als 1 Gew.-% beträgt, kann das oberflächenaktive Mittel als Kettenübertragungsmittel fungieren, wodurch das Molekulargewicht der gebildeten Polymeren deutlich herabgesetzt wird und nicht die gewünschten Polymeren mit hohem Molekulargewicht erhalten werden.

Das oberflächenaktive Mittel kann in Kombination mit mindestens einem Vertreter verwendet werden, der ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus einem Hypophosphit, einer Harnstoffverbindung und einem aliphatischen tertiären Amin, zum Zwecke der weiteren Verbesserung der Wasserlöslichkeit der gebildeten Polymeren, nämlich zur Verhinderung einer Vernetzungsreaktion während der Polymerisation und einer intermolekularen und intramolekularen Vernetzungsreaktion während der Pulverisierung und Trocknung eines Polymergels, das durch Polymerisation einer wäßrigen Monomerlösung erhalten wurde. Die Kombination aus dem oberflächenaktiven Mittel und mindestens einem Vertreter, ausgewählt aus dem Hypophosphit, der Harnstoffverbindung und dem aliphatischen tertiären Amin, kann nach Belieben gewählt werden. Die Menge des Hypophosphits wird vorzugsweise ausgewählt aus 0,001 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des bzw. der verwendeten Monomeren. Im Hinblick auf das aliphatische tertiäre Amin und die Harnstoffverbindung wird die Menge ebenfalls vorzugsweise ausgewählt aus 0,001 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des bzw. der verwendeten Monomeren.

Beispiele für Hypophosphite sind ein Alkalimetallphosphit, wie Natriumhypophosphit oder Kaliumhypophosphit, Ammoniumhypophosphit, und ein tertiäres Aminsalt der Unterphosphorigen Säure. Beispiele für das aliphatische tertiäre Amin sind Trimethylamin, Triethylamin, Dimethylethylamin, Methyl-diethylamin, Triethanolamin, Methyl-diethanolamin, Dimethylethanolamin und Ethyl-diethanolamin. Beispiele für die Harstoffverbindung sind Harnstoff, Thioharnstoff, Ethylenharnstoff und ein Guanidinsalz. Die Menge des in der wäßrigen Monomerlösung gelösten Sauerstoffs und die Menge des in der Gasphase der Polymerisationsatmosphäre vorhandenen Sauerstoffs sollten so weit wie möglich herabgesetzt werden, weil sie einen nachteiligen Einfluß auf die Polymerisationsreaktion ausüben. Die Entfernung von Sauerstoff kann nach bekannten Verfahren erreicht werden, beispielsweise durch Einleiten eines Inertgases, wie Stickstoffgas oder Kohlendioxidgas, in eine wäßrige Monomerlösung oder durch Einführen des Inertgases oder Einschließen desselben in einer Polymerisationskammer. Die Menge des gelösten Sauerstoffs muß vor der Polymerisation auf höchstens 1 mg/l gesenkt werden. Wenn die Menge des gelösten Sauerstoffs mehr als 1 mg/l beträgt, bleibt nicht-umgesetztes Monomer zurück und der Polymerisationsgrad wird nicht erhöht. Aus dem gleichen Grunde muß die Sauerstoffkonzentration in der Polymerisationsatmosphäre bei nicht mehr als 1 Vol.-% gehalten werden.

Die bei der Photopolymerisation verwendeten ultravioletten Strahlen werden erhalten aus üblicherweise verfügbaren Lichtquellen, wie z. B. einer Xenonlampe, einer Wolframlampe, einer Halogenlampe, einer Kohlelichtbogenlampe, einer Hochdruckquecksilberlampe und einer Niederdruckquecksilberlampe. Die Wellenlänge der ultravioletten Strahlen beträgt 300 bis 450 nm.

der ultravioletten Strahlen beträgt 300 bis 450 nm. Erfindungsgemäß können übliche Photoinitiatoren verwendet werden, z. B. Benzophenon, Benzoin, ein Benzoinalkyläther, eine Azeverbindung und ein photoaktivierbarer Farbstoff, wie z. B. ein Benzylfarbstoff oder ein Anthrachinonfarbstoff. Ein Benzoinalkyläther ist vom Standpunkt der Polymerisationsgeschwindigkeit bzw. -rate aus betrachtet bevorzugt. Der Photoinitiator wird in einer Menge von nicht mehr als 0,03 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Monomere, verwendet. Der Photoinitiator wird einer wäßrigen Monomerlösung zugegeben und gleichmäßig damit gemischt. Es kann in einer größeren Menge als 0,03 Gew.-% verwendet werden, ein Polymeres mit dem gewünschten hohen Molekulargewicht dann jedoch nur schwer erhalten.

Die Photopolymerisation kann absatzweise (diskontinuierlich) oder kontinuierlich durchgeführt werden. Vom Standpunkt des Produktionswirkungsgrades aus betrachtet wird die Polymerisation vorzugsweise kontinuierlich auf einem sich bewegenden Träger, beispielsweise einem endlosen Band, durchgeführt. In der Regel ist der sich bewegende Träger in einer Polymerisationskammer angeordnet. Es ist möglich, eine wäßrige Monomerlösung in Form von Tröpfchen oder Blöcken der Polymerisation zu unterwerfen, die Monomerlösung wird in Form einer Schicht mit einer Dicke von 3 bis 10 mm auf einen sich bewegenden Träger aufgebracht und dann auf dem sich bewegenden Träger polymerisiert. Zur Abführung der Reaktionswärme wird vorzugsweise ein Polymerisationsgefäß oder ein sich bewegender Träger mit Wasser oder kaltem Wasser während der Polymerisation gekühlt, wodurch die Polymerisation wirksam durchgeführt werden kann. Die Polymerisation wird in der Regel bei einer Temperatur von nicht mehr als 100°C, vorzugsweise von nicht mehr als 60°C, durchgeführt.

Eine wäßrige Monomerlösung wird mit ultravioletten Strahlen bestrahlt. Im allgemeinen ist die Polymerisationsgeschwindigkeit um so höher, das Molekulargewicht der gebildeten Polymeren jedoch um so niedriger, je höher die Lichtintensität ist. Auch die Bestrahlungsdauer zum Zeitpunkt der Polymerisation steht in enger Beziehung zur Intensität der ultravioletten Strahlen. Die Lichtintensität und die Bestrahlungszeit sollten daher streng entsprechend dem gewünschten Polymerisationsgrad ausgewählt werden. Die Intensität der ultravioletten Strahlen beträgt höchstens 50 W/m^2 , vorzugsweise $15 \text{ bis } 30 \text{ W/m}^2$, an der Oberfläche eines Polymerisationsgefäßes oder eines sich bewegenden Trägers. Die Bestrahlungszeit beträgt 25 bis 90 min, vorzugsweise 30 bis 60 min, zur Herstellung von Acrylamidpolymeren, und sie beträgt 30 bis 90 min, vorzugsweise 30 bis 60 min, zur Herstellung von kationischen Polymeren.

Die unter den obengenannten Bedingungen hergestellten Polymeren werden in Form eines wäßrigen Gels erhalten. Das Polymergel wird aus einem Polymerisationsgefäß oder einer Polymerisationskammer herausgenommen. Wasserlösliche Polymere sind im wesentlichen sehr klebrig. Da ein oberflächenaktives Mittel erfindungsgemäß zur Herabsetzung der Klebrigkeit verwendet wird, können die gebildeten Polymeren jedoch leicht aus dem Gefäß herausgenommen oder von dem sich bewegenden Träger heruntergenommen werden. Insbesondere im Falle der Durchführung der Polymerisation auf einem sich bewegenden Band kann das Polymergel in Form einer Folie kontinuierlich von dem Band heruntergenommen werden.

Das Herunternehmen der gebildeten Polymeren wird erleichtert durch Überziehen der Oberfläche eines sich bewegenden Trägers, wie z. B. eines Bandes, mit einem Tetrafluorethylen-Ethylen-Copolymeren. Durch Verwendung eines Tetrafluorethylen-Ethylen-Copolymer-Überzugsfilms, dessen rückwärtige Oberfläche, die mit dem beweglichen Träger in Kontakt steht, beispielsweise durch Vakuumabscheidung eines Metalls, wie Aluminium, Chrom oder Nickel, metallisiert worden ist, wird die Photopolymerisation beschleunigt, weil die Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen wirksamer durchgeführt werden kann.

Da das auf diese Weise aus einer wäßrigen Monomerlösung mit einer Monomerkonzentration, wie vorstehend angegeben, hergestellte Polymere in Form eines Gels vorliegt, das hart oder elastisch ist und keine Fließfähigkeit aufweist, muß es für einen sehr langen Zeitraum bei hohen Temperaturen stehengelassen werden, wenn das massive oder folienartige Polymergel getrocknet wird, ohne es mechanisch zu pulverisieren. Die Folge davon ist, daß das Molekulargewicht abnimmt und durch das Erhitzen zum Trocknen eine Vernetzung auftritt, was zu einer ausgeprägten Herabsetzung des Handelswertes der Produkte führt. Daher wird allgemein ein Verfahren angewendet, bei dem nach dem groben Pulverisieren des massiven oder folienartigen Polymergels zu groben Teilchen mittels irgendeiner mechanischen Einrichtung das Wasser aus den Teilchen durch Wärmetrocknen entfernt wird. Bei einem im großen Umfange angewendeten Trocknungsverfahren wird ein durch die Polymerisation erhaltenes Polymergel mittels eines Extruders, wie z. B. eine Fleischmühle, in eine strangartige Form gebracht und dann durch Erhitzen getrocknet. Die Verwendung des Extruders ist jedoch nicht immer

zufriedenstellend, insbesondere wenn das Polymere sehr hart ist, weil die Reibung an der Wandoberfläche des Extruders hoch ist, so daß nicht nur der Maschinenwirkungsgrad herabgesetzt wird, sondern auch das Polymergel selbst beeinträchtigt wird durch Reibungswärme oder mechanische Kräfte, was zu einer Herabsetzung des Molekulargewichtes als Folge eines Abbaus des Moleküls führt.

5 Gemäß der vorliegenden Erfindung erfolgt die Herstellung eines feinteiligen Polymergels ohne Abbau (Verschlechterung) des Polymergels durch Reibungswärme und mechanische Kräfte, die zu einer Herabsetzung des Molekulargewichtes führen. Die von dem sich bewegenden Träger heruntergenommene Polymergelfolie kann höchstens 5 min lang in heißer Luft bei einer Temperatur von 50 bis 120°C stehengelassen werden, um den Zustand der Folienoberfläche zu verbessern, bevor sie Pulverisationsverfahren unterworfen wird.

10 Erfindungsgemäß wird ein Polymergel in eine Schneideinrichtung vom Walzen-Typ von dem oberen Abschnitt derselben her eingeführt und zu Streifen mit einer Breite von 3 bis 10 mm mittels eines Walzenpaares geschnitten, die eine Vielzahl von ringförmigen Vorsprüngen oder Rillen in vorgegebenen Abständen auf ihren Oberflächen aufweisen und in unterschiedlicher Richtung zueinander rotieren, wobei sie miteinander in Kontakt stehen, beispielsweise durch Einführen des Gels vom oberen Abschnitt der miteinander in Kontakt stehenden, in
15 Abwärtsrichtung rotierenden Walzen her, wodurch das Gel von den Walzen erfaßt wird. Wenn das folienartige Polymergel aus einem Ende eines sich bewegenden Trägers, beispielsweise eines endlosen Bandes, kontinuierlich herausgenommen wird und kontinuierlich in die Walzenschneideinrichtung eingeführt wird, kann das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich durchgeführt werden und dadurch kann der Produktionswirkungsgrad erhöht werden. Die Polymergelstreifen werden dann zu kubischen Stücken einer Seitenlänge von 3 bis
20 10 mm zerschnitten mittels einer Kombination aus einer festen Klinge, die sich in axialer Richtung der Walzenschneideinrichtung über mindestens die volle Länge der Walzenschneideinrichtung erstreckt, und einer Rotationsschneideinrichtung, die einen drehbaren zylindrischen Körper umfaßt, der auf seinem Umfang mit mindestens einer Klinge ausgestattet ist, die sich in axialer Richtung erstreckt.

Wenn das Polymergel mittels der Schneideinrichtung vom Walzen-Typ zu Stücken zerschnitten wird, ist es
25 wichtig, die Polymerkonzentration, d. h. mit anderen Worten, den Wassergehalt des Polymergels, einzustellen. Im Falle eines Gels der Acrylamidpolymeren wird die Polymerisationskonzentration bei 20 bis 60 Gew.-% gehalten, und im Falle eines Gels der kationischen Polymeren wird die Polymerkonzentration bei 50 bis 85 Gew.-% gehalten. Wenn die Polymerkonzentration unterhalb der oben angegebenen Bereiche liegt, ist es schwierig, sie zu den gewünschten kubischen Stücken zu zerschneiden. Auch ist dann, wenn die Polymerkonzentration oberhalb der oben angegebenen Bereiche liegt, das Gel sehr hart und das kontinuierliche Zerschneiden
30 wird sehr schwierig aufgrund einer hohen Belastung, die auf die Maschine einwirkt. Es ist auch wichtig, die Polymerkonzentration innerhalb der oben angegebenen Bereiche zu halten, im Hinblick auf die Beibehaltung der Wasserlöslichkeit und die Verhinderung der Abnahme des Molekulargewichtes.

Die auf diese Weise erhaltenen kubischen Polymergelteilchen werden zu Teilchen mit einer Teilchengröße
35 von 0,3 bis 3 mm pulverisiert mittels einer Schneideinrichtung vom vertikalen Typ. Zu diesem Zeitpunkt wird die Polymerkonzentration des Gels innerhalb des Bereiches von 20 bis 60 Gew.-% für Acrylamidpolymere oder innerhalb des Bereiches von 50 bis 85 Gew.-% für kationische Polymere gehalten.

Die Schneideinrichtung vom vertikalen Typ umfaßt ein Gehäuse, mindestens eine vertikal fixierte Klinge, die in dem Gehäuse in vertikaler Richtung angeordnet ist, eine drehbar und vertikal vorgesehene Rotationsklinge,
40 die so angeordnet ist, daß ein Raum zwischen ihr und der festen Klinge entsteht, und ein Sieb, das so angeordnet ist, daß es einen Teil der Wände einer Schneidekammer bildet, durch welches die pulverisierten Gelteilchen herausgenommen werden. Die kubischen Teilchen werden beispielsweise vom oberen Abschnitt des Gehäuses her eingeführt und durch die feste Klinge und die rotierende Klinge in der Schneidekammer, die durch das Sieb und einen Teil der Wände des Gehäuses gebildet wird, pulverisiert, und das pulverisierte Gel wird durch die
45 Öffnungen des Siebes entnommen. Das Merkmal der Struktur der Schneideinrichtung vom vertikalen Typ besteht darin, daß die Verweildauer für die Pulverisierung geregelt werden kann durch Einstellung des Abstandes zwischen der Schneide der drehbaren Klinge und der Schneide der fixierten Klinge, die um die drehbare Klinge herum angeordnet ist, und durch Änderung der Größe der Öffnungen des Siebes sowie durch Installierung einer Vielzahl von Schneideinrichtungen vom vertikalen Typ in Reihe, nämlich durch Hindurchleiten des
50 Polymergels durch die Schneideinrichtung zweimal bis mehrere Male, wodurch eine Pulverisierung zu feinen Teilchen mit beispielsweise einem Durchmesser von weniger als 1 mm leicht erzielt werden kann. Darüber hinaus entsteht der gewünschte Effekt, daß die Form der auf diese Weise erhaltenen feinen Teilchen mit einer Teilchengröße von weniger als 1 mm sich der einer Kugel nähert. Die Pulverisierung von Polymergelen unter Verwendung eines Pulverisators mit einem solchen Aufbau ist bisher nicht bekannt.

55 Vorzugsweise wird die Pulverisierung durch die Schneideinrichtung vom vertikalen Typ in Stufen durchgeführt. Wenn beispielsweise die Schnittstücke eines Polymergels mittels der Schneideinrichtung vom vertikalen Typ, die mit einem Sieb mit einem Öffnungsdurchmesser von 3 mm in der ersten Stufe pulverisiert wird, erhält man Gelteilchen mit einer einheitlichen Teilchengröße von nicht mehr als etwa 3 mm. Die Gelteilchen werden dann mittels der Schneideinrichtung pulverisiert, die mit einem Sieb mit einem Öffnungsdurchmesser von 2 mm
60 ausgestattet ist, und sie werden weiter pulverisiert durch die Schneideinrichtung, die mit einem Sieb mit einem Öffnungsdurchmesser von 1 mm ausgestattet ist, wodurch ründliche feine Teilchen mit einer Teilchengröße von nicht mehr als etwa 1 mm erhalten werden. Durch Auswahl des Siebs entsprechend der gewünschten Teilchengröße kann somit ein feinteiliges Polymergeld mit der gewünschten Teilchengröße erhalten werden.

Bei der vorstehend beschriebenen Pulverisationsmethode tritt kaum eine Staubbildung auf, weil das Polymergel in feuchtem Zustand einer Pulverisation unterworfen wird, und die Verteilung der Teilchengröße ist auch
65 sehr eng. Daher sind die üblicherweise angewendeten Verfahren, nämlich Stufen zur Trocknung eines Polymergels und die anschließende Pulverisierung, woran sich eine Sortierung oder Siebung anschließt, nicht erforderlich.

Eines der Merkmale der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß ein Wasser in großen Mengen enthaltenes Polymergel pulverisiert wird, ohne daß es vor der Pulverisierung getrocknet wird, und daß ein feinteiliges hochmolekulares Acrylpolymeres mit einer ausgezeichneten Wasserlöslichkeit und einer einheitlichen Teilchengröße nur erhalten werden kann, wenn eine solche Pulverisierungsmethode angewendet wird.

Beim Zerschneiden zu verhältnismäßig großen Stücken und anschließendem Pulverisieren zu feinen Teilchen ist es bevorzugt, die Temperatur des Polymergels so niedrig wie möglich zu halten, um den Wirkungsgrad zu erhöhen und zu verhindern, daß die Stücke oder feinen Teilchen aneinander kleben. Dies kann beispielsweise erreicht werden durch ausreichende Durchführung des Kühlens oder Zwangskühlens des gebildeten Polymergels mit kalter Luft vor dem Zerschneiden mittels der Schneideinrichtung vom Walzen-Typ. Vorzugsweise wird das Polymergel bei einer Temperatur von 10 bis 30°C, insbesondere von nicht mehr als 20°C, gehalten.

In der Schneide- und Pulverisierungsstufe können Polyethylenglykol, ein nicht-ionisches oberflächenaktives Mittel oder ein anionisches oberflächenaktives Mittel der Schneideinrichtung vom Walzen-Typ oder der Schneideinrichtung vom vertikalen Typ zugegeben werden oder sie können auf die Oberflächen der zerschnittenen kubischen Gelstücke, je nach Bedarf, aufgebracht werden, um zu verhindern, daß die kubischen Stücke oder feinen Teilchen aneinander kleben.

Das auf diese Weise erhaltene feinteilige Polymergel wird auf bekannte Weise getrocknet, beispielsweise durch Heißlufttrocknen oder durch Strömungstrocknen auf einem Band, wodurch man ein Polymerpulver mit einem Wassergehalt von nicht mehr als 10 Gew.-% erhält.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist keine weitere Pulverisierung oder Klassierung des Pulvers erforderlich, sie kann natürlich angewendet werden, falls dies erforderlich ist.

Homopolymere von Acrylsäure, Methacrylsäure und ihren Salzen können auf die gleiche Weise wie die Acrylamidpolymeren hergestellt werden und die Bedingungen zur Herstellung der Acrylamidpolymeren können auf die Herstellung dieser Homopolymeren angewendet werden.

Die erfindungsgemäß erhaltenen Polymeren weisen ein sehr hohes Molekulargewicht auf. So weisen beispielsweise die Acrylamidpolymeren eine Grundviskosität von mindestens 20 dl/g, insbesondere 25 bis 30 dl/g auf, und die kationischen Polymeren weisen eine Grundviskosität von mindestens 3 dl/g, insbesondere von 4 bis 15 dl/g, auf.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele, in denen alle Prozentsätze, wenn nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht bezogen sind, näher erläutert.

Beispiel 1

Es wurde eine wäßrige Monomerlösung mit der nachstehend angegebenen Zusammensetzung hergestellt:

Komponenten	Menge (g)
Acrylamid	160
Acrylsäure	30
Natriumhydroxid	17
Polyethylenononylphenyläther (HLB: 15)	0,06
Natriumhypophosphit	0,01
Thioharnstoff	2

Die Gesamtmenge der Lösung wurde mit entionisiertem Wasser auf 500 g eingestellt. In Dioxan wurden 0,4 g Benzoinethyläther gelöst und das Gesamtvolumen wurde auf 10 ml eingestellt.

Die wäßrige Monomerlösung wurde mit Stickstoffgas in einem zylindrischen 1 l-Entgasungsbehälter entgast, um den Gehalt an gelöstem Sauerstoff auf 0,5 mg/l herabzusetzen. Nach der Zugabe von 1 ml der Dioxanlösung von Benzoinethyläther zu der entgasten Monomerlösung wurde die Monomerlösung in Form einer Schicht mit einer Dicke von 8,3 mm in ein Polymerisationsgefäß (Länge 300 mm, Breite 200 mm, Höhe 50 mm), das mit einem Kühlmantel ausgestattet war und in einer mit Stickstoffgas gefüllten kistenförmigen kleinen Kammer, um die Sauerstoffkonzentration bei nicht mehr als 1 Vol.-% zu halten, angeordnet war, eingeführt. Während Wasser von 25°C durch den Kühlmantel geleitet wurde, wurde die Monomerlösungsschicht mit ultravioletten Strahlen bestrahlt aus drei 100 W-Niederdruckquecksilberlampen, die oberhalb des Polymerisationsgefäßes in der Kammer so angeordnet waren, daß die Intensität der ultravioletten Strahlen 20 W/m² an der Oberfläche des Polymerisationsgefäßes betrug. Nach etwa 30 Sekunden langer Bestrahlung begann die Polymerisation. Die Polymerisation wurde fortgesetzt und die Bestrahlung wurde 30 min später gestoppt. Das erhaltene Polymere lag in Form eines harten Gels vor und konnte leicht aus dem Gefäß herausgenommen werden.

Das erhaltene folienartige Polymergel wurde dann mittels einer Schneideinrichtung vom Walzen-Typ, wie vorstehend beschrieben, zu kubischen Stücken mit der Größe 3 mm × 8 mm × 3 mm zerschnitten. Zu diesem Zeitpunkt betrug die Polymerkonzentration des Gels 43%. Das Zerschneiden erfolgte ohne irgendwelches Kleben der kubischen Gelteilchen aneinander.

Die kubischen Gelteilchen wurden dann zu Polymergelteilchen mit einer einheitlichen Teilchengröße von etwa 1 mm in drei Stufen mittels einer Schneideinrichtung vom vertikalen Typ, wie vorstehend beschrieben, unter Verwendung eines Siebes mit einem Öffnungsdurchmesser von 3 mm in der ersten Stufe, eines Siebes mit einem Öffnungsdurchmesser von 2 mm in der zweiten Stufe und eines Siebes mit einem Öffnungsdurchmesser von 1 mm in der dritten Stufe pulverisiert. Beim Pulverisieren betrug die Polymerkonzentration des Gels 45%.

Dann wurden die Gelteilchen mit heißer Luft etwa 25 min lang bei 80°C getrocknet, wobei man ein Polymer-

pulver mit einer einheitlichen Teilchengröße von etwa 0,8 mm Durchmesser und einem Wassergehalt von nicht mehr als 10% erhielt. Das erhaltene Polymerpulver wies eine Grundviskosität von 23 dl/g auf und ergab eine kein wasserunlösliches Material enthaltende wäßrige Lösung, war somit sehr gut geeignet für die Verwendung als Ausflockungsmittel.

5

Beispiel 2

Ein mit Aluminium beschichteter Tetrafluorethylen-Ethylen-Copolymerfilm wurde an der Oberfläche eines endlosen Bandes aus rostfreiem Stahl mit einer Breite von 450 mm und einer wirksamen Länge von 3000 mm so befestigt, daß die metallisierte Oberfläche mit der Bandoberfläche in Kontakt stand. Das endlose Band wurde in eine mit Stickstoffgas gefüllte Kammer, um die Sauerstoffkonzentration bei nicht mehr als 1 Vol.-% zu halten, eingeführt, während Sprüheinrichtungen so angeordnet waren, daß heißes oder kaltes Wasser auf die Rückseite des endlosen Bandes aufgesprüht werden konnten. Das endlose Band wurde mit einer Geschwindigkeit von 100 mm/min transportiert und Wasser auf 15°C wurde nach oben auf das Band aufgesprüht. Oberhalb des endlosen Bandes waren Niederdruck-Quecksilberlampen als Ultraviolett-Bestrahlungsquelle so angeordnet, daß die Intensität der ultravioletten Strahlen an der Bandoberfläche 30 W/m² betrug.

Durch Mischen der nachstehend angegebenen Komponenten miteinander und Einstellen des Gesamtgewichtes mit entionisiertem Wasser auf 40 kg wurde eine wäßrige Monomerlösung hergestellt:

Komponenten	Menge
Acrylamid	12,80 kg
Acrylsäure	2,40 kg
Natriumhydroxid	1,36 kg
nicht-ionisches oberflächenaktives Mittel (Polyoxyethylen-nonylphenyläther; HLB: 15)	4,80 g
Natriumhypophosphit	0,8 g
Thioharnstoff	160 g

Etwa 40 l der wäßrigen Monomerlösung wurden mit Stickstoffgas gründlich entgast, um den Gehalt an gelöstem Sauerstoff unter 1 mg/l zu senken, und dann kontinuierlich in einer Rate von 13,5 l/h auf ein Ende des sich bewegenden Bandes aufgebracht. Gleichzeitig wurde eine 5%ige Lösung von Benzoinisopropyläther in Methanol als Photoinitiatorlösung mit einer Rate von 30 ml/h aus einem 5 l-Zwischenlagerungsbehälter, der mit einem Rührer ausgestattet war und oberhalb des Bandes installiert war, in die zugeführte Monomerlösung eingeführt, um beide Lösungen gleichmäßig miteinander zu vermischen, wobei die Polymerisation durch Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen durchgeführt wurde.

Unter den obengenannten Bedingungen betrug die Zeit, innerhalb der die Monomerlösung der Polymerisation auf dem sich bewegenden Band unterworfen wurde, 30 min, und die Dicke der Monomerlösungsschicht auf dem Band betrug etwa 5 mm.

Am anderen Ende des endlosen Bandes wurde 30 min nach Beginn der Zuführung der wäßrigen Monomerlösung ein Polyergel in Form einer Folie mit einer Dicke von etwa 5 mm erhalten. Die gebildete Polymerfolie lag in einem solchen Zustand vor, daß sie leicht mittels menschlicher Kraft von der Bandoberfläche abgelöst werden konnte, und es war eine kontinuierliche Polymerisation für etwa 3 h möglich. Die Temperatur des erhaltenen Polyergels betrug 20°C.

Die kontinuierlich vom anderen Ende des endlosen Bandes entnommene Polyergelfolie wurde in eine Schneideinrichtung vom Walzen-Typ mit einem Aufbau, wie weiter oben beschrieben, eingeführt, um sie zu kubischen Polyergelstücken der Größe 3 mm x 5 mm x 5 mm zu zerschneiden.

Dann wurden die kubischen Stücke mittels einer Schneideinrichtung vom vertikalen Typ mit einem Aufbau, wie weiter oben beschrieben, und unter Verwendung eines Gitters mit einem Öffnungsdurchmesser von etwa 3 mm pulverisiert, während kalte Luft von etwa 15°C hindurchgeleitet wurde, und anschließend wurden sie pulverisiert durch Schneideinrichtungen vom vertikalen Typ unter Verwendung eines Gitters mit einem Öffnungsdurchmesser von etwa 2 mm und eines Gitters mit einem Öffnungsdurchmesser von etwa 1 mm in der genannten Reihenfolge, wobei man ein feinteiliges Polyergel mit einer einheitlichen Teilchengröße von etwa 1 mm erhielt.

Die erhaltenen Gelteilchen wurden dann mittels eines Trockners vom Durchfluß-Band-Typ etwa 30 min lang bei 80°C getrocknet, wobei man ein Polymerpulver mit einem Wassergehalt von höchstens 10% und einer Teilchengröße von etwa 0,8 mm Durchmesser erhielt.

Das erhaltene Polymerpulver enthielt überhaupt kein in Wasser unlösliches Material und die Grundviskosität betrug 22,5 dl/g.

Beispiel 3

Die Verfahren des Beispiels 2 wurden wiederholt, wobei diesmal 40 kg einer wäßrigen Monomerlösung, welche die nachstehend angegebenen Bestandteile enthielt und auf pH 5 eingestellt war, verwendet wurde, wobei man ein feinteiliges Polyergel mit einer einheitlichen Teilchengröße von etwa 1 mm erhielt.

Komponenten

Menge

β-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid (Feststoffgehalt 80%)	37 500 g
Polyoxyethylen-distyrylierter Phenyläther (HLB: 12)	15 g (Konzentration 0,05%)
Natriumhypophosphit	3 g (Konzentration 0,01%)

5

Die erhaltenen Polymergeteilchen wurden mittels eines Trockners vom Durchflußband-Typ etwa 13 min lang bei 80°C getrocknet, wobei man ein Polymerpulver mit einem Wassergehalt von nicht mehr als 10% und einer einheitlichen Teilchengröße von etwa 0,9 mm Durchmesser erhielt.

10

Das Polymerpulver enthielt überhaupt kein in Wasser unlösliches Material und die Grundviskosität betrug 7,8 dI/g.

Zusätzlich zu den in den obengenannten Beispielen verwendeten Bestandteilen können auch andere Bestandteile, wie sie in der Beschreibung angegeben sind, in den Beispielen verwendet werden, wobei praktisch die gleichen Ergebnisse erhalten werden.

15

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines teilchenförmigen wasserlöslichen Polymeren, dadurch gekennzeichnet, daß es die folgenden Stufen umfaßt:

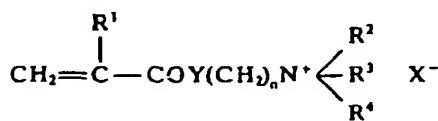
20

a₁) Zugabe mindestens eines oberflächenaktiven Mittels, ausgewählt aus der Gruppe der nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittel und der anionischen oberflächenaktiven Mittel, in einer Menge von 0,001 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Vinylmonomere, zu einer 20 bis 45gew.-%igen wäßrigen Lösung eines Vinylmonomeren, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus Acrylamid, Methacrylamid, ihren Derivaten und einer Kombination aus diesen Vinylmonomeren und anderen wasserlöslichen Vinylmonomeren, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid-2-methylpropansulfonsäure und Vinylsulfonsäure, oder

25

a₂) Zugabe mindestens eines nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittels in einer Menge von 0,001 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Vinylmonomere, zu einer 50 bis 80gew.-%igen wäßrigen Lösung eines kationischen Vinylmonomeren der Formel

30



35

worin bedeuten:

R¹ ein Wasserstoffatom oder die Methylgruppe,

40

R² und R³ eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Hydroxyalkylgruppe oder eine Aalkylgruppe,

R⁴ ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Hydroxyalkylgruppe oder eine Aalkylgruppe,

Y—O— oder —NH—,

45

n eine ganze Zahl von 1 bis 4 und

X⁻ ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus einem Halogenion, einem Alkylsulfation, einem Phosphorsäureion oder einem Essigsäureion

oder einer Kombination aus solchen kationischen Vinylmonomeren und anderen wasserlöslichen Vinylmonomeren, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus Acrylamid, Acrylnitril, Hydroxyethylacrylat und Hydroxyethylmethacrylat, die bei einem pH-Wert von 4 bis 7 gehalten wird;

50

b) Einstellung des Gehaltes an gelöstem Sauerstoff in der wäßrigen Vinylmonomerlösung auf höchstens 1 mg/l;

c) Mischen der wäßrigen Vinylmonomerlösung mit höchstens 0,03 Gew.-% eines üblichen Photopolymerisationsinitiators, bezogen auf das Vinylmonomere;

55

d) kontinuierliche Zuführung der wäßrigen Vinylmonomerlösung in einer Form einer Schicht mit einer Dicke von 3 bis 10 mm auf einen sich bewegenden Träger, dessen Oberfläche mit einem Tetrafluorethylen-Copolymerfilm bedeckt ist, in einer höchstens 1 Vol.-% Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre;

e) 25- bis 90minütiges Bestrahlen der Schicht aus der wäßrigen Vinylmonomerlösung mit UV-Strahlen mit einer Wellenlänge von 300 bis 450 nm in einer Intensität von höchstens 50 W/m²;

60

f) kontinuierliches Herunternehmen des gebildeten Polymeren in Form einer Folie mit einer Dicke von 3 bis 10 mm von dem sich bewegenden Träger;

g) Zerkleinern der Polymerfolie zu kubischen Stücken mit einer Seitenlänge von 3 bis 10 mm unter Verwendung einer Schneideinrichtung vom Walzen-Typ;

65

h) Pulverisieren der kubischen Stücke zu Teilchen mit einem Durchmesser von 0,3 bis 3 mm unter Verwendung einer Schneideinrichtung vom vertikalen Typ;

wobei die Polymerkonzentration der Polymerfolie sowohl während der Zerkleinerungsstufe (g) als

auch während der Pulverisierungsstufe (h) bei der Variante (a₁) bei 20 bis 60 Gew.-% und bei der Variante (a₂) bei 50 bis 85 Gew.-% gehalten wird; und

i) Trocknen der Teilchen mit heißer Luft.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als nicht-ionisches oberflächenaktives Mittel mindestens ein Vertreter aus der Gruppe verwendet wird, die besteht aus einem Polyoxyethylenalkylphenyläther, einem polyoxyethylendistylierten Phenyläther, einem Polyoxyethylenalkylenäther, einem Polyethylenglykolfettsäureester und einem Polyoxyethylensorbitanfettsäureester.
3. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß als anionisches oberflächenaktives Mittel ein Vertreter verwendet wird, der ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus einem Fettalkoholsulfat oder seinem Salz, einer Alkylarylsulfonsäure oder ihrem Salz, einem Alkyl-naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat oder seinem Salz, einem Dialkylsulfosuccinat oder seinem Salz, einem Polyoxyalkylenalkyläthersulfat oder seinem Salz.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das oberflächenaktive Mittel verwendet wird in Kombination mit mindestens einem Vertreter, der ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus einem Hypophosphit, einer Harnstoffverbindung und einem aliphatischen tertiären Amin.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Photopolymersationsinitiator mindestens ein Vertreter verwendet wird, der ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus Benzoin, einem Benzoinalkyläther, einem Benzylfarbstoff, Benzophenon und einem Anthrachinonfarbstoff.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche des sich bewegenden Trägers mit einem Tetrafluorethylen-Ethylen-Copolymerfilm bedeckt ist, dessen Rückseite metallisiert ist.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestrahlung mit einer Intensität von 15 bis 30 W/m² 30 bis 60 min lang durchgeführt wird.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der sich bewegende Träger während der Bestrahlung von der Rückseite her mit Wasser oder kaltem Wasser gekühlt wird.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die von dem sich bewegenden Träger heruntergenommene Polymerfolie höchstens 5 min lang in heißer Luft bei einer Temperatur von 50 bis 120°C stehengelassen wird.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß ein nicht-ionisches oberflächenaktives Mittel, Polyethylenglykol oder eine wäßrige Lösung davon mindestens nach der Herunternahme von dem sich bewegenden Träger auf die Polymerfolie aufgebracht wird.
11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Pulverisierung durchgeführt wird, während kalte Luft in die Schneideinrichtung vom vertikalen Typ eingeleitet wird.
12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren in der Weise durchgeführt wird, daß das gebildete wasserlösliche Polymere eine Grundviskosität von 20 dl/g aufweist.
13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren in der Weise durchgeführt wird, daß das gebildete wasserlösliche Polymere eine Grundviskosität von 4 bis 15 dl/g aufweist.